

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008907008      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1992-034277/199205  
XRAM Acc No: C92-014906  
XRPX Acc No: N92-026188

Magnetic developer with large triboelectric charge - comprises magnetic toner particles contg. silicon and aluminium

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: MATSUNAGA S

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 468525	A	19920129				199205 B
JP 4362954	A	19921215	JP 91187657	A	19910726	199304
US 5411830	A	19950502	US 91736633	A	19910726	199523
EP 468525	B1	19971126	EP 91112610	A	19910726	199801
DE 69128262	E	19980108	DE 628262	A	19910726	199807
			EP 91112610	A	19910726	
JP 3363458	B2	20030108	JP 91187657	A	19910726	200306

Priority Applications (No Type Date): JP 90265043 A 19901004; JP 90199751 A 19900727; JP 90199752 A 19900727; JP 90265037 A 19901004; JP 90265038 A 19901004

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; EP 173910; EP 247884; EP 266247; EP 312977; EP 327923; EP 427199; JP 63017223; US 4517268

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 468525	A				
-----------	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

JP 4362954	A	20	G03G-009/083
------------	---	----	--------------

US 5411830	A	19	G03G-009/083
------------	---	----	--------------

EP 468525	B1 E	35	G03G-009/083
-----------	------	----	--------------

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 69128262	E		G03G-009/083	Based on patent EP 468525
-------------	---	--	--------------	---------------------------

JP 3363458	B2	22	G03G-009/083	Previous Publ. patent JP 4362954
------------	----	----	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): EP 468525 A

A new magnetic developer comprises a magnetic material (I) contg. Si and Al; pref. the Si content as SiO<sub>2</sub> and the Al content as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are both 0.1 to 1.0 wt.%, and the magnetic material (I) has pref. been subjected to a disintegration treatment.

A new appts. unit and a new electrophotographic appts. have the disclosed developer as the developing means. A new recognition method of magnetic ink character comprises: (a) printing a magnetic ink character with the disclosed developer; (b) magnetising the printed character; and (c) reading and discriminating the character.

USE/ADVANTAGE - The developer is useful generally for electrophotography, and electrostatic printing and recording, and more specifically for (a) the electrostatic development of digital latent images composed of pixels by a reversal development scheme; and (b) use with Magnetic Ink Character Recognition (MICR) systems. The developer has: (a) large triboelectric chargeability and sharp distribution of triboelectric charge giving images of excellent thin line reproducibility, gradation characteristics and resolution; (b) ability to maintain this performance with digitally generated image signals when the developer is used in a reversal development scheme.

Dwg.2/4

Abstract (Equivalent): EP 468525 B

A new magnetic developer comprises a magnetic material (I) contg.

Si and Al; pref. the Si content as SiO<sub>2</sub> and the Al content as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are both 0.1 to 1.0 wt.%, and the magnetic material (I) has pref. been subjected to a disintegration treatment.

A new appts. unit and a new electrophotographic appts. have the disclosed developer as the developing means. A new recognition method of magnetic ink character comprises: (a) printing a magnetic ink character with the disclosed developer; (b) magnetising the printed character; and (c) reading and discriminating the character.

USE/ADVANTAGE - The developer is useful generally for electrophotography, and electrostatic printing and recording, and more specifically for (a) the electrostatic development of digital latent images composed of pixels by a reversal development scheme; and (b) use with Magnetic Ink Character Recognition (MICR) systems. The developer has: (a) large triboelectric chargeability and sharp distribution of triboelectric charge giving images of excellent thin line reproducibility, gradation characteristics and resolution; (b) ability to maintain this performance with digitally generated image signals when the developer is used in a reversal development scheme.

Dwg.0/4

Abstract (Equivalent): US 5411830 A

Magnetic developer comprises black magnetic toner particles comprising an iron oxide-based magnetic material and a binder. Magnetic material contains 0.1-1.0 wt.% silicon (as SiO<sub>2</sub>) and 0.1-1.0 wt.% aluminium (as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). It has coercive force 130-300 Oersted and residual magnetisation of 12-30 emu/g.

Magnetic material is prep'd. through wet synthesis by converting FeSO<sub>4</sub> into a magnetic material in an aq. medium, and by adding a Si-contg. cpd. and Al-contg. cpd. during and/or after wet synthesis.

USE/ADVANTAGE - Forms images of high density with improved resolution and applicability w.r.t. reversal development.

Dwg.1/4

Title Terms: MAGNETIC; DEVELOP; TRIBOELECTRIC; CHARGE; COMPRISE; MAGNETIC;

TONER; PARTICLE; CONTAIN; SILICON; ALUMINIUM

Derwent Class: E37; G08; L03; P84; S06; T04

International Patent Class (Main): G03G-009/083

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-P03; E34-C02; G02-A04A; G06-G05; L03-B02

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; T04-D01

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A313 A940 B114 B702 B720 B831 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803  
C804 C805 C807 M411 M424 M740 M782 M903 M904 M910 Q348 Q454 Q611

R01544-M R01694-M

Derwent Registry Numbers: 1508-U; 1544-U; 1694-U

Specific Compound Numbers: R01544-M; R01694-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-362954

(43) 公開日 平成4年(1992)12月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/083		7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平3-187657
(22) 出願日	平成3年(1991)7月26日
(31) 優先権主張番号	特願平2-199751
(32) 優先日	平2(1990)7月27日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願平2-199752
(32) 優先日	平2(1990)7月27日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願平2-265038
(32) 優先日	平2(1990)10月4日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者	松永 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性現像剤、装置ユニット、電子写真装置及び磁性インク記号の識別方法

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有することを特徴とする磁性現像剤及び該磁性現像剤を用いた装置ユニット、電子写真装置及びインク記号の識別方法に関する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有することを特徴とする磁性現像剤。

【請求項2】 該磁性体は、 $\text{SiO}_2$ 換算でケイ素元素を磁性体を基準として0.1～1.0重量%含有し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算でアルミニウム元素を磁性体を基準として0.1～1.0重量%含有していることを特徴とする請求項1記載の磁性現像剤。

【請求項3】 該磁性体は、 $12 \sim 300 \text{ emu/g}$ の\*10

$$\text{磁性体の変化係数 (\%)} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

(式中、 $\bar{x}$ は磁性体の平均粒径を示し、 $\sigma$ は粒度分布の標準偏差を示す。)

を有していることを特徴とする請求項1記載の磁性現像剤。

【請求項6】 静電荷像を担持するための静電荷像担持体を静電荷像担持体の表面を帯電するための帯電手段、静電荷像を現像するための現像手段及び静電荷像担持体の表面に当接してクリーニングするためのクリーニング手段からなる群から選択される少なくとも1つと一体で支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとした装置ユニットにおいて、該現像手段は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有する磁性現像剤を保有していることを特徴とする装置ユニット。

【請求項7】 静電荷像を担持するための静電荷像担持体、静電荷像担持体の表面を帯電するための帯電手段、静電荷像担持体の表面に静電荷像を形成するための潜像形成手段、形成された静電荷像を現像するための現像手段及び現像した画像を転写材に転写するための転写手段を有する電子写真装置において、該現像手段は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有する磁性現像剤を保有していることを特徴とする電子写真装置。

【請求項8】 磁性現像剤を用いて磁性インク記号を記録材に印字し、印字された磁性インク記号に磁気を付与し、磁気を付与された磁性インク記号の磁性を読み取り識別する磁性インク記号の識別方法において、該磁性現像剤は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有することを特徴とする磁性インク記号の識別方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真法、静電印刷法及び静電記録法などに用いられる磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置に関する。

【0002】本発明はさらに磁性インク記号識別 (Magnetic Ink Character Recognition) システムに用いられる磁性を有する文

2

\*残留磁化 ( $\sigma_r$ )、 $130 \sim 300$ エルステッドの保磁力 (Hc) 及び $2.0 \sim 4.0$ の透磁率を有することを特徴とする請求項1記載の磁性現像剤。

【請求項4】 該磁性体は、 $5 \sim 30 \text{ ml/100g}$ のアマニ油吸油量及び $1.2 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ の固め見掛け密度を有することを特徴とする請求項1記載の磁性現像剤。

【請求項5】 該磁性体は、下記式によって計算された $20 \sim 50\%$ の変化係数

【外1】

字の印字に好適な磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号の識別方法に関する。

【0003】本発明はさらに電子写真画像形成方法において、潜像画像が、単位画素により表現され、単位画素がオン・オフの2値もしくは有限の階調により表現されるデジタル潜像を反転現像方式で顕像化するための磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号の識別方法に関する。

【0004】

【従来の技術】電子写真システムは、一般的に、原稿画像に対し露光を行いその反射光を潜像担持体に露光し、潜像を得る方法が行われている。この方法は、原稿反射光を直接画像信号とするため、電気的潜像の電位は連続的に変化する (以下アナログ潜像という)。

【0005】これに対し、最近原稿反射光を、電気信号に変換しその信号を処理した後、その信号に基づき露光を行う方法のものが商品化されている。この方法は、アナログ潜像を用いる方法に比べ高倍率の拡大及び縮小を容易に行うことができ、さらに画像信号をコンピュータに取り込んで他の情報と合わせて出力することができる。この方法は、前記の如き多彩な用途が有る反面、画像信号をアナログのまま扱うと信号量が膨大になるため画素単位 (以下ドットという) に画像を分割し、分割した各画素毎に露光量を定めるデジタル処理が必要となる。

【0006】潜像がデジタル化された場合には、アナログ潜像に比べ、ドットの1つ1つが正確に現像される必要があるため、従って高い現像率で画素に忠実に現像し得る現像剤が必要となる。

【0007】デジタル潜像の現像の場合には、アナログ潜像に比べ潜像形成時に於ける潜像の表面電位の偏差が大きく、現像剤搬送部と、感光ドラムの如き潜像担持体との間の電位差が小さい潜像部においても現像がおこなわれることが必要になる。

【0008】画像・非画像が1ドット毎に繰り返される様な画像に於いては、特に現像剤の現像性が重要になる。故に、デジタル潜像システムにアナログ潜像用現像剤として開発された現像剤を流用した場合には、特に上記画像・非画像が1ドット毎に繰り返される印字パターンに於いてドット毎の現像が不足し、ドットが小さくなったりあるいは全く現像されないといった現象がおり、全体としては画像濃度が淡くなったり文字がかすれたりする傾向にある。この現象は現像剤帯電量が小さくなりやすい磁性体を含有した磁性トナーを有する現像剤(以下磁性現像剤という)に於いて顕著になる。

【0009】これは、磁性現像剤では磁性体が磁性トナー粒子表面に出ている部分があり、帯電に寄与できる表面が少なくなるためと考えられる。磁性体の表面露出量は磁性トナー1個当たりの含有される磁性体の量により変化するため、現像剤帯電量の分布は磁性トナー粒子を有していない他の現像剤に較べ広くなる。

【0010】従って磁性現像剤をデジタル潜像システムに用いた場合には摩擦帯電量の低い磁性トナー粒子の、現像器内における蓄積に起因した文字のかすれが起りやすく、その改善が望まれている。

【0011】さらに近年、電子写真複写機等画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がっている。この様な背景のもとに電子写真プリンターの応用分野として、磁性インク記号識別Magnetic Ink Character Recognition(以下、単にMICRと称す)システムに用いられる文字の印字機が考案されている。

【0012】MICRシステムとは主として小切手、手形などに発行銀行、金額、口座番号の如き情報を磁性インクで印刷し、手形交換所での分類及び仕分けを着磁ヘッド及び読み取りヘッドを有する磁気読取り機を用いて有効的に行うために考案されたシステムである。従来は磁性インクを用いたオフセット印刷が主流であったが、個人用小切手、手形等による商取引引きが活発化するとともに小型のMICR文字の印字機(以下、単にMICRエンコーダーと称す)に対する需要が増大している。

【0013】これまでの小型MICRエンコーダーは、感熱転写方式を応用したインパクトプリンターが主流であったが、これは、MICR文字のみの印字を行う単機能機がほとんどであり一般の書類の作製には利用することができず改善が求められている。

【0014】一般的な書類及び/またはグラフィックスの印字が可能であり、尚かつMICR文字の印字を行え、良好なMICR認識率を示す電子写真プリンターが望まれている。

【0015】一方、電子写真プリンターをMICRエンコーダーに应用する場合に、従来知られている磁性現像剤をそのまま使用するとMICRリーダー・ソーターによる磁気読み取りの正誤率(認識率)は、オフセット印

刷あるいはインパクトプリンターを用いるMICR文字の印字の場合に比較すると、極端に低く実用的ではない。

【0016】MICR文字を印字した有価証券数は、MICRリーダー・ソーターに平均して約10回程度通紙される。磁気読み取りを行うために通紙することに磁気ヘッドと高速で摺擦される。従って、MICR文字の印字用磁性現像剤は摺擦によって印字がかすれたり、脱落しないことが必要となる。

【0017】MICR文字は、例えばANS(American National Standard) x 9.27-198xあるいはJIS C6251-1980で規定されるE-13Bと呼ばれる規格がある。E-13B規格は0~9までの数字と4種類の記号からなり、これらの組み合わせにより有価証券類に銀行コード、支店コード、口座番号及び金額等を印字するものである。

【0018】MICRリーダー・ソーターによる認識率を向上させるために、印字したMICR文字の形状及び寸法は高精度で再現されることが要求される。そのために文字は、つぶれたり、とぎれたりすることなく微細かつ忠実に再現することが必要となる。

【0019】電子写真プリンターによるMICR文字の印字で高度な認識率を達成するためには、文字を高精度に再現することが可能な磁性現像剤を使用することが必要である。さらに、従来の磁性現像剤に使用されてきた磁性体とは異なる磁気特性を示す特定の磁性体を含有する磁性現像剤を使用することが望まれる。

【0020】すなわち、現像特性が高いことにより、細線再現性が優れた磁性現像剤を用いることが必要である。

【0021】さらに、相対的に大きな残留磁化 $\sigma_r$ を示す磁性体が望まれる。

【0022】さらに、MICR用の磁性トナーとしては、一般的な電子写真プリンターの磁性現像剤と同様に良好な摩擦帯電性を示し、現像機の現像剤担持体(以下、スリーブと称す)上に均一に塗布されることが要求される。この条件を満足するためには、磁性現像剤に含有される磁性体の形状及び透磁率も重要である。

【0023】特公昭59-7379号公報には、長軸/短軸の比が1~5であるコバルト置換四三酸化鉄粉を含み、残留磁化10~20emu/g、保磁力150~450エルステッドの磁性トナーが提案されているが、該磁性トナーを用いて画像を形成する場合に、スリーブ上にトナー層を均一に塗布することが困難であり、摩擦帯電性に劣り、画像濃度が低く、鮮鋭性に劣るものである。

【0024】特開昭63-108354号公報には、長軸/短軸の比が1~1.5であり、かつ、透磁率が3.80~6.00である球状磁性粉末を含有する絶縁性磁

性カプセルトナーが提案されている。特開昭59-204846号公報には最大透磁率が3.95~5.50である強磁性微粉末を含有する磁性トナーが提案されている。これらのトナーを用いた場合には、画像濃度が高く、好ましいものではあるが、解像力及び反転現像方式への適合性の更に厳しい要求に対応するためには、さらなる改良が求められている。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決した磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0026】すなわち、本発明の目的は、細線再現性及び解像度の良好な、デジタル潜像の現像に好適に使用される磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することにある。

【0027】また、本発明の目的は、画像濃度を高めることのできる磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することにある。

【0028】さらに、本発明の目的は、デジタルな画像信号により潜像を形成し、該潜像を反転現像方式で現像する画像形成装置においても、解像性、階調性、細線再現性に優れたトナー画像を形成し得る磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することにある。

【0029】さらに、また、本発明の目的は、電子写真プリンターを利用したMICR印字に用いた場合にすぐれた認識率を示す磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0030】さらにまた本発明の目的は、細線再現性及び解像度にすぐれたMICR文字の印字を行ってもその規格に従って忠実に再現することのできる磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0031】さらにまた本発明の目的は、カブリの少ない鮮明な画像を与え、MICR文字の印字を行っても認識率を低下させることのない磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0032】本発明の他の目的は、摩擦帯電量の分布が狭く、かつ摩擦帯電量の大きな磁性現像剤、該磁性現像

剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0033】また本発明の他の目的は、より画像濃度を高めることのできる磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0034】さらに、また、本発明の他の目的は、電子写真プリンターを利用したMICR印字に用いた場合によりすぐれた認識率を示す磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0035】さらにまた本発明の他の目的は、MICRリーダー・ソーターにくり返し通紙しても認識率が低下しない磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0036】さらにまた本発明の他の目的は、MICRリーダー・ソーターに通紙してもMICR文字が脱落したり、かすれたりすることのない磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0037】さらにまた本発明の他の目的は、MICRリーダー・ソーターに通紙してもMICR文字が脱落したり、かすれたりすることのない磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0038】さらにまた本発明の目的は、現像スリーブ上の磁性現像剤の塗布が均一化し、かつ磁性現像剤の磁性トナー中に均一に磁性体を分散させることができ、磁気特性及び摩擦帯電性の均質な磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0039】さらにまた本発明の他の目的は、現像スリーブ内の永久磁石との相互作用が良く、磁性現像剤の摩擦帯電量を適正に制御することの出来る磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

【0040】さらにまた本発明の他の目的は、磁性現像剤の磁性トナー中に均一に分散させることのできる磁性体を有する磁性現像剤、該磁性現像剤を有する装置ユニット、該磁性現像剤を有する電子写真装置及び該磁性現像剤を用いた磁性インク記号識別方法を提供することである。

ある。

【0041】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の磁性現像剤は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有することを特徴とすることにより、前記目的を達成する。

【0042】本発明の装置ユニットは、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を静電荷像担持体の表面を帯電するための帯電手段、静電荷像を現像するための現像手段及び静電荷像担持体の表面に当接してクリーニング10 するためのクリーニング手段からなる群から選択される少なくとも1つと一体に支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとした装置ユニットにおいて、該現像手段は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有する磁性現像剤を保有していることを特徴とすることにより、前記目的を達成する。

【0043】本発明の電子写真装置は、静電荷像を担持するための静電荷像担持体、静電荷像担持体の表面を帯電するための帯電手段、静電荷像担持体の表面に静電荷20 像を形成するための潜像形成手段、形成された静電荷像を現像するための現像手段及び現像した画像を転写材に転写するための転写手段を有する電子写真装置において、該現像手段は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有する磁性現像剤を保有していることを特徴とすることにより、前記目的を達成する。

【0044】本発明の磁性インク記号識別方法は、磁性現像剤を用いて磁性インク記号を記録材に印字し、印字された磁性インク記号に磁気を付与し、磁気を付与された30 磁性インク記号の磁性を読み取り識別する磁性インク記号の識別方法において、該磁性現像剤は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有している磁性トナー粒子を有することを特徴とすることにより、前記目的を達成する。

【0045】本発明者らは、鋭意研究を行った結果、磁性現像剤の磁性トナー粒子が有している磁性体中に、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有していることによ30 って、磁性現像剤の摩擦帯電性が向上すると共に、磁性現像剤の帯電量分布をシャープにすることができることを見出した。

【0046】したがって、本発明の磁性現像剤は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有する磁性トナー粒子を有することを特徴とするものである。

【0047】本発明の磁性現像剤は、上記の構成により感光体上に形成された潜像の細線に至るまで、忠実に再現する性能が改良され、網点およびデジタルのようなドット潜像の再現に優れ、階調性および解像性にすぐれて40 いる。

【0048】さらに、本発明の磁性現像剤は、上記の構成により、MICR文字の印字を行った場合に、MICR文字の規格に従って正確に再現することができ、MICRリーダ・ソーターに通紙した場合に、高い認識率が得られる。

【0049】本発明においては、磁性現像剤の磁性体が含有しているケイ素元素は、 $SiO_2$ 換算で磁性体を基準として0.1~1.0重量%が好ましく、より好ましくは0.15~0.9重量%が良く、同様に、アルミニウム元素は、 $Al_2O_3$ 換算で磁性体を基準として0.1~1.0重量%が好ましく、より好ましくは0.15~0.9重量%が好ましい。

【0050】本発明において、ケイ素元素及びアルミニウム元素は、磁性体を湿式法で合成する過程及び/または合成後に添加することができ、また湿式合成後にさらに加熱酸化処理及び加熱還元処理を行う場合では、その段階で添加することもできる。

【0051】本発明に係る磁性体において、 $SiO_2$ に換算したケイ素元素が磁性体基準で0.1重量%未満となる場合には、摩擦帯電量の大きい磁性現像剤を得ることはできるが、帯電量分布が広くなり長時間の使用及び温度、湿度の如き環境変動に対して帯電性能の変化が生じやすく、 $SiO_2$ に換算したケイ素元素が磁性体基準で1.0重量%を越える場合には、摩擦帯電量の分布は狭くなるが、摩擦帯電量の大きな磁性現像剤が得られにくい。

【0052】本発明に係る磁性体において、 $Al_2O_3$ に換算したアルミニウム元素が磁性体基準で0.1重量%未満となる場合には、摩擦帯電量の大きい磁性現像剤が得られにくく、 $Al_2O_3$ に換算したアルミニウム元素が磁性体基準で1.0重量%を越える場合には、摩擦帯電量の大きな磁性現像剤を得ることはできるが、帯電量分布が広くなる傾向にあり、感光体上の非画像部にまでトナーが現像されることがあり、カブリの多い画像となりやすく、細線再現性、階調性のすぐれた磁性現像剤が得られにくい。

【0053】本発明に係る磁性体においては、 $SiO_2$ に換算したケイ素元素と $Al_2O_3$ に換算したアルミニウム元素が、重量比で20:1~1:20含有されることが好ましく、更に好ましくは1:10~1:10含有される場合であり、より更に好ましくは1:4~4:1含有される場合である。

【0054】ケイ素元素とアルミニウム元素の重量比が、20:1よりもアルミニウム元素が少なくなった場合には、アルミニウム元素を含有することによる画像濃度を高める効果が少なくなり、1:20よりもアルミニウム元素が多くなった場合には、磁性体製造時に湿式法により得た磁性体を、加熱して酸化及び還元する際に、焼結してしまうことがあり好ましくない。

50 【0055】本発明に係る磁性体はケイ素元素及びアル

ミニウム元素を含有している。このような磁性体は、硫酸第一鉄を原料として湿式法によって磁性体を合成するが、この合成反応中及び／又は合成反応後に例えばケイ酸ナトリウム及び例えば水酸化アルミニウムを添加することによって調製することができる。

【0056】本発明に係る磁性体において、残留磁化 $\sigma_r$ は、10,000エルステッド磁界において $12 \leq \sigma_r \leq 30 \text{ emu/g}$ の範囲にある場合が好ましく、更に好ましくは $14 \leq \sigma_r \leq 28 \text{ emu/g}$ の範囲にある場合が良い。

【0057】残留磁化 $\sigma_r$ が $12 \text{ emu/g}$ 未満となる場合にはMICR文字の印字を行った場合にMICRリーダー・ソーターの認識率が低下する傾向にあり、一般的な印字を行った場合には、細線再現性、階調性のすぐれた磁性現像剤が得られにくい。

【0058】残留磁化 $\sigma_r$ が $30 \text{ emu/g}$ を越える場合には、画像濃度が低くなる傾向にあり、カブリも生じやすいため、MICR文字の印字を行った場合には、その認識率は低くなりやすく、一般的な印字を行った場合でも、画像品位は低いものになりやすい。

【0059】本発明に係る磁性体において、保磁力 $H_c$ は10,000エルステッドの磁界において、 $130 \leq H_c \leq 300$ エルステッドの範囲にあるのが好ましく、更に好ましくは、 $150 \leq H_c \leq 280$ エルステッドの範囲にある場合が良い。

【0060】保磁力 $H_c$ が130エルステッド未満となる場合には、画像濃度は高くなるが、細線再現性が低下する傾向にあるため、MICR文字の印字を行った場合には認識率が低下しやすい。また、保磁力 $H_c$ が300を越える場合には、磁性現像剤を現像スリーブ上に均一に塗布することが難しく、画像濃度の低下あるいは、濃度ムラが生じやすい。

【0061】本発明者らの検討によれば、本発明に係る磁性体の如く、比較的に大きな残留磁化 $\sigma_r$ を有する場合には、透磁率 $\mu$ と磁性現像剤の現像特性とが、良く対応することを見出した。

【0062】更に、透磁率 $\mu$ は、MICR文字の印字を行った場合に、MICRリーダー・ソーターによる読み取りの正誤率と良く対応することを見出した。

【0063】本発明に係る磁性体において、透磁率 $\mu$ は $2.0 \leq \mu \leq 4.0$ の範囲にある場合が好ましく、更に好ましくは $2.5 \leq \mu \leq 3.8$ となる場合が良い。

【0064】透磁率 $\mu$ が4.0を越える場合には、現像スリーブ上に磁性現像剤を均一に塗布することは可能であるが、現像スリーブ内の永久磁石との相互作用が弱く、磁性現像剤の摩擦帯電量を適正に制御することが難しく、画像部でのトナーの飛散が生じやすくなり、MICR文字の印字を行った場合には、認識率が低下する傾向にある。

【0065】透磁率 $\mu$ が2.0未満となる場合には、現像

スリーブ内の永久磁石との相互作用が強く、結果的に磁性現像剤の摩擦帯電量を適正に制御することが難しく、画像濃度は低くなりやすいため、MICR文字の印字を行った場合には認識率は低下する傾向にある。

【0066】上記の10,000エルステッド磁界において $12 \sim 30 \text{ emu/g}$ の残留磁化、10,000エルステッド磁界において $130 \sim 300$ エルステッドの保磁力 $H_c$ 及び $2.0 \sim 4.0$ の透磁率 $\mu$ を有する磁性体の如く、磁気特性の高い強磁性体は、現像スリーブ内の磁石と強い磁気力で現像スリーブに付着しているため、静電荷像担持体への現像効率が低下する傾向にある。

【0067】しかしながら、本発明の磁性体は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有して現像剤の摩擦帯電性を向上させかつ帯電量分布をシャープにして現像特性を向上させているため、前述の磁気特性の高い強磁性体を用いた場合の現像特性の低下をカバーすることができる。

【0068】本発明に係る磁性体は、前述の10,000エルステッド磁界における $12 \sim 30 \text{ emu/g}$ の残留磁化、10,000エルステッド磁界における $130 \sim 300$ エルステッドの保磁力 $H_c$ 及び $2.0 \sim 4.0$ の透磁率 $\mu$ の如き一般的に電子写真用磁性現像剤に用いられている磁性体と比較して高い磁性特性を有している。

【0069】このような磁性体の高い磁性特性は、通常の硫酸第一鉄を原料とする湿式法によって合成された磁性体では有し得ない特性である。

【0070】このような高い磁性特性を有する磁性体は、上記の湿式法により合成された磁性体を用いて600～900℃の如き高い温度条件下で酸素の存在している例えば空气中で酸化させて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にし、次に温度250～450℃に下げて水素ガスと窒素ガス（不活性ガス）との混合気体中で還元させることにより調製することができる。

【0071】本発明において磁性体の磁気特性は、例えば東英工業株式会社製のVSMP-1によって測定された値をさし、磁気特性の測定にあたっては、磁性体は0.1～0.15gを感度1mg程度の直示天秤で精秤して試料とし、測定は25℃前後の温度で行う。磁気特性測定時の外部磁場は10,000エルステッドとし、ヒステリシスループを描く場合の掃引速度は、10分に設定して行うことができる。

【0072】本発明の磁性現像剤に用いられる磁性体は $1.2 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ の固め見掛密度を有し、且つ $5 \sim 30 \text{ ml/100g}$ 、好ましくは $10 \sim 28 \text{ ml/100g}$ のアマニ油吸油量を有することが好ましい。

【0073】磁性体の固め見掛密度の $1.2 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ という値は、通常の未処理の磁性体が満足し



得ない程度に大きな値である。本発明で好ましく使用される磁性体は、磁性体を解砕処理することにより前記の特定の固め見掛け密度及び特定のアマニ油吸油量を有するように調製することができる。磁性体を解砕処理するために使用される手段としては、粉体を解砕するための高速回転子を具備している機械式粉碎機、及び、粉体を分散または解砕するための荷重ローラを具備している加圧分散機が挙げられる。

【0074】機械式粉碎機を使用して磁性体の凝集体を解砕処理する場合には、回転子による衝撃力が磁性体の1次粒子にも過度に加わりやすく、1次粒子そのものが破壊されて、磁性体の微粉体が生成しやすい。この機械式粉碎機で解砕処理された磁性体をトナーの原料とした場合、磁性粒子の微粉体の存在により、トナーの摩擦帯電特性が劣化する。したがって、トナーの摩擦帯電量の低下による、トナー画像濃度の低下が発生しやすい。

【0075】これに対し、フレッドミルの如き加重ローラを具備している加圧分散機が磁性体の凝集体の解砕処理の効率及び微粉状磁性体の生成の抑制という点で好ましい。

【0076】磁性体のタップ密度及び吸油量は、磁性体の形状、磁性体の表面状態及び磁性体の凝集体の存在量を間接的に示していると解することができる。磁性体の固め見掛け密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ 未満の場合には、磁性体の凝集体が多数存在していて、磁性体の解砕処理が実質的に不充分であることを示している。したがって、固め見掛け密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ 未満の磁性体を使用した場合には、磁性体が結着樹脂への均一に分散しにくく、磁性体の不均一分散はMICR文字の印字を行った場合に認識率が低下する傾向にある。

【0077】磁性体の固め見掛け密度が $2.5 \text{ g/cm}^3$ を超える場合、磁性体の凝集体の解砕が過度におこなわれて、加圧による磁性体相互の固着が発生し、磁性体のペレットが生成し、結果として、磁性トナーの個々の粒子間で磁性体の含有量が異なり、MICR文字の印字\*

$$\text{磁性体の変化係数 (\%)} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

(式中、 $\bar{x}$ は磁性体の平均粒径を示し、 $\sigma$ は粒度分布の標準偏差を示す。)

(式中、 $\bar{x}$ は磁性体の平均粒径を示し、 $\sigma$ は粒度分布の標準偏差を示す。)

【0088】更に、磁性現像剤において、細線再現性をさらに向上させ、線画像をより鮮明にするためには、帯電量分布を狭くすることが一解決手段として挙げられる。

【0089】従来、磁性現像剤において帯電量分布を狭くするためには、磁性体を均一に分散することが有効な手段として知られている。しかし、本発明に係る磁性体の如く、その表面及び内部に(好ましくは特定の割合で)ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有する場合には、必ずしも均一に分散する必要はない。

\*を行った場合にやはり認識率を低下させる傾向にある。

【0078】磁性体のアマニ油吸油量の値が前記の上限及び下限を逸脱した場合も、固め見掛け密度の場合と同様の現象が生じやすい。

【0079】本発明において、磁性体の固め見掛け密度(バックバルク密度)は、細川ミクロン(株)製のパウダーテスター及び該パウダーテスターに付属している容器を使用して、該パウダーテスターの取扱説明書の手順に従って測定した値をいう。

10 【0080】本発明において、磁性体のアマニ油吸油量はJIS K 5101-1978(顔料試験方法)に記載されている方法に従って測定された値をいう。

【0081】本発明者らの検討によれば、前述の磁性体の様に残留磁化( $\sigma_r$ )が従来の磁性体に比較して相対的に大きな値となる場合には、磁性体粒子個々の磁気特性の変動巾もまた相対的に大きくなると予想される。

20 【0082】一方、磁性現像剤の場合には、その粒径により磁性体の含有量が異なることが知られている。換言すれば磁性現像剤はその粒径により磁気特性も異なる可能性があることを示唆する。

【0083】従って、本発明の如く、ある磁気特性を厳密に満足することが重要となる磁性現像剤の場合には、磁性体の結着樹脂内での存在状態を制御することが好ましい。これは単純に磁性体を均一に結着樹脂内に分散するばかりでなく、充填状態が重要となることを示す。

【0084】本発明者らは、磁性体の結着樹脂内における充填状態は、磁性体の粒度分布の影響を強く受けることを見出した。

30 【0085】本発明に係る磁性体は、その粒度分布を示す変化係数が、ある特定の数値となる場合において、上記の好ましい充填状態を達成することを見出した。

【0086】ここでいう磁性体の変化係数は、下記式より算出される数値である。

【0087】

【外2】

40 【0090】本発明者の検討によれば、本発明に係る磁性体の場合には、磁気特性と同様にして、上記変化係数が特定の数値となる場合において、磁性現像剤の帯電量分布をより狭くすることができることを見出した。

50 【0091】本発明に係る磁性体において、変化係数は20~50%が好ましく、更に好ましくは25~45%が良い。変化係数が20%未満の場合には、一般的には磁性現像剤内部における磁性体の分散は、均等化し好ましい結果を与えるのであるが、本発明に係る電気特性の高い磁性体の場合には、本発明者らの検討によれば現像スリーブ上での磁性現像剤の塗布が不均一する傾向にあり、摩擦帯電性の均質性が低下しやすい。

【0092】さらに、変化係数が50%を越える場合には、磁性現像剤内部における磁性体の分散状態の均一性が低下し、磁性現像剤の残留磁化の如き磁気特性及び摩擦帯電性の均質性が低下する傾向にある。

【0093】該変化係数を20~50%に調整する方法としては、前述の解砕処理の条件をコントロールすることによって行うことができる。

【0094】本発明に係る磁性体においては、比表面積は、チツ素ガス吸着方式により測定したBET比表面積で5.0~13.0m<sup>2</sup>/gである場合が好ましく、更に好ましくは、6.0~10.0m<sup>2</sup>/gとなる場合である。

【0095】チツ素ガス吸着法によるBET比表面積の測定は、市販の測定装置、例えばオートソープ1（クアントムケミカルズ社製）を用いて行うことができる。

【0096】一般的にBET比表面積と平均粒径とは、ほぼ対応する関係にある。したがって、本発明に係る磁性体は、平均粒径0.1~0.6μmを有するものが好ましく、より好ましくは、平均粒径0.15~0.4μmを有するものが良い。本発明において、磁性体の平均粒径は、試料を走査型電子顕微鏡を用いて拡大倍率20,000倍で拡大写真にとり、ランダムに100個乃至200個の粒子の長軸値を測定しその平均値を算出することにより求められる。さらに、同時に短軸値を測定することにより、長軸/短軸値を求めることができる。

【0097】本発明に係る磁性体において、長軸/短軸比は、1.0~1.5である場合が好ましく、更に好ましくは1.0~1.4となる場合である。

【0098】本発明の磁性現像剤において、磁性体の平均粒径が0.1μm未満であると、磁性体の結着樹脂への分散性が不良となり、磁性現像剤の帯電性を均一にすることを困難にするか、または結着樹脂への分散性がたとえ良好であっても磁性現像剤の定着温度前後での剪断弾性率を著しく増大させ、定着性を悪化させる。

【0099】更に、磁性粉子の平均粒径が0.6μmを越える場合には、結着樹脂への分散が均一とならず、帯電性が均一にならないばかりか、感光体表面を著しく損傷させる場合が有り好ましくない。

【0100】したがって、本発明に係る磁性体においては、BET比表面積が、5.0~13.0m<sup>2</sup>/gである場合、或いは平均粒径が、0.1~0.6μmである場合には、磁性体の結着樹脂への分散がより向上し、磁性現像剤の帯電性をより均一にすることができると共に、磁性現像剤の定着性をより向上させることができる。

【0101】磁性体の長軸/短軸比が1.0~1.5から外れる場合には、現像スリーブ上の磁性現像剤の付着状態が不均一であり現像時の現像特性が低下し画像濃度が低下する傾向にある。長軸/短軸比が1.0~1.5の磁性体の形状としては、例えば球状、六面体状及び八

面体状が挙げられ、1.5より大きい磁性体としては、例えば針状が挙げられる。

【0102】本発明の磁性現像剤において、摩擦帯電量は、-5~-20μc/gであることが好ましい。摩擦帯電量が-5μc/g未満の場合、画像濃度が低くなりやすいため好ましくなく、-20μc/gより大きい場合、画出しをくり返すことでスリーブ上でのスリーブ近傍のトナーの帯電量が大きくなって、そこに供給されるトナーの適正な帯電を阻害する、いわゆるチャージアップ現象が生じ、徐々に画像濃度の低下を生じやすい。この現象はドット潜像の現像であるデジタル潜像を現像する際に生じやすく、さらにOPC感光体を用いた低電位コントラストの反転現像方式において顕著である。

【0103】本発明に係る磁性トナーは、摩擦電荷を有するために実質的に電気絶縁性である。具体的には、3.0kg/cm<sup>2</sup>の加圧下において、100Vの電圧を印加したときの抵抗値が10<sup>14</sup>Ω・cm以上を有していることが好ましい。

【0104】本発明に係る磁性体は、結着樹脂100重量部に対して好ましくは50~140重量部より好ましくは60~120重量部含有されているのが良い。磁性体の含有量が、結着樹脂100重量部に対して50重量部未満では、スリーブの如き現像剤担持体上における磁性トナーの搬送性が低下する傾向にあり、140重量部を越える場合では、磁性トナーの絶縁性及び熱定着性が低下する傾向にある。

【0105】本発明に係る磁性体はFe<sup>2</sup>を含む水溶液、すなわち硫酸第一鉄を原料とする湿式法により合成された後に、200℃以上の温度で酸化及び還元されることにより製造されたものが好ましい。

【0106】本発明におけるトナーの帯電量は、トナー1gと200~300メッシュの鉄粉キャリア9gを50ccのポリエチレン製のビンにとり、ふたをして温度23℃、湿度60%RH環境下で20秒間（約100回）手で振り攪拌した混合物を少量図1の装置の容器にとり、電位が飽和するまで約1分間250mmHgの圧力で吸引する。

【0107】このときの飽和電位V<sub>1</sub>、コンデンサー容量C<sub>1</sub>、吸引前の容器の重量W<sub>1</sub>、及び吸引後の容器の重量W<sub>2</sub>から帯電量Q<sub>1</sub>を以下の式により求めた。

【0108】

【外3】

$$Q_1 = \frac{C_1 V_1}{W_1 - W_2}$$

【0109】本発明に係る磁性体において、透磁率μは、実効比透磁率と呼ばれている数値である。測定はトロイド状磁心に一様に巻き線をして適当な交流磁場を印加し、そのときのインダクタンス変化より求められる。

【0110】その具体的測定法は、被測定磁性体約15gに結着樹脂濃度5~10重量%のポリビニルアルエー

ル水溶液2.5mlを加えよく混合した後にリング状の金型に入れ、約1ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成型する。このときに試料の密度は、一定となる様に調製することが測定値の再現性を良好とする上で重要となる。

【0111】さらに、このトロイド状試料に数10回の巻き数で巻き線をほどこして透磁率測定用試料とし、例えば横河ヒューレット・パカード株式会社製インピーダンス、ゲイン、フェーズアナライザーで、同調容量を測定することにより求めることができる。

【0112】以下に、実効比透磁率の具体的な算出方法 10 につて述べる。

【0113】実効比透磁率は、下記の式で定義される。

【0114】

【外4】

$$\mu = \frac{L}{L_0}$$

【0115】ここで、L<sub>0</sub>は磁性体がないときのコイルのインダクタンスで、Lは磁性体を挿入したときのコイルのインダクタンスを示す。磁性体がないときのコイルのインダクタンスは次式で表わされる。

【0116】

【外5】

$$L_0 = \frac{\mu_0 AN^2}{l}$$

\*

$$\text{SiO}_2 \text{に換算したケイ素元素含有量} = \frac{\text{蛍光X線強度より算出したSiO}_2 \text{重量 (g)}}{\text{磁性体試料の重量 (g)}} \times 100$$

【0122】尚、上記SiO<sub>2</sub>の標準試料は、JISK 1462-1981の二酸化ケイ素定量方法に記載されている重量法に基づいて、SiO<sub>2</sub>含有量を定量している。

【0123】本発明に係る磁性体において、アルミニウム元素の含有量は次の様な方法によって測定することができる。温度45~50℃に保ったイオン交換水3l中に、イオン交換水400ml中に磁性体約25gをスラリー状に分散させた懸濁液を約328mlのイオン交換水で水洗しながら全量を添加した。

【0124】次に水温を50℃に保ちながら、攪拌下特※

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算したアルミニウム元素含有量 =

$$\frac{\text{プラズマ発光分光より定量したAl}_2\text{O}_3 \text{に換算したアルミニウム元素量 (g)}}{\text{磁性体試料の重量 (g)}} \times 100$$

【0127】本発明の磁性現像剤にはおいては、荷重制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。正荷電性制御剤としては、ニグロシン；例えばステアリン酸アルミニウムの如き脂肪酸金属塩及びその変成物；例えばトリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトルスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩；例えばジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジ

\*よって、実効比透磁率は、次式より計算される。

【0117】

【外6】

$$\mu = \frac{l L}{\mu_0 AN^2}$$

【0118】ここで、μ<sub>0</sub>は真空中の透磁率（4π×10<sup>-7</sup>）、Aは試料の断面積、Nはコイルの巻き数、lは試料の平均磁路長を示す。従って、磁性体を挿入したときのインダクタンスを測定すれば、実効比透磁率を求めることができる。

【0119】本発明に係る磁性体において、ケイ素元素の含有量は、次の様な方法によって測定することができる。ケイ素の含有量を測定する磁性体約0.5~1gを精秤して直径約5mmの金型に入れ、約10t/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて成型する。次に、この磁性体試料の蛍光X線強度を測定するのである。

【0120】この際には、標準試料としてSiO<sub>2</sub>含有量が既知の試料を数種類作製しておき、これらの標準試料の蛍光X線強度に対する相対的な値をもって、磁性体試料に含有されるケイ素元素をSiO<sub>2</sub>に換算した値として測定、定量することができる。

【0121】

【外7】

※級塩酸1272mlを加え、磁性体を溶解する。磁性体が溶解して粋溶液が透明になったならば、孔径0.1μmのメンブランフィルターを用いて濾過する。この際に濾液をプラズマ発光分光（ICP）によってアルミニウム元素の含有量を測定する。

【0125】本発明においてはこのようにして測定されたアルミニウム元素の含有量をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して算出する。

【0126】

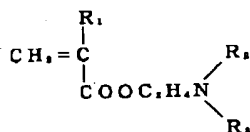
【外8】

シクロヘキシルスズオキシサイドの如きジオルガノスズオキシサイド；例えばジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート；を単独であるいは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0128】さらに、一般式

【0129】

【外9】

R<sub>1</sub>: H, CH<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: 置換または未置換のアルキル基 (好ましくは C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)

で表わされるモノマーの単重合体: または前述したようなスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂 (の全部または一部) としての作用を有する。

【0130】本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば、モノアゾ染料の金属錯体または塩; 例えばサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯体または塩が好ましく用いられる。

【0131】上述した荷電制御剤 (結着樹脂としての作用を有しないもの) は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には4 μm以下が好ましく、更に好ましくは3 μm以下が良い。

【0132】荷電制御剤をトナー粒子に内添して磁性現像剤とする際には、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して好ましくは0.1~10重量部、更に好ましくは0.1~5重量部用いることが良い。

【0133】荷電制御剤をトナー粒子に外添して磁性現像剤とする際には、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05~10重量部、更に好ましくは0.3~5重量部用いることが良い。

【0134】本発明の磁性現像剤は疎水性シリカ微粉体を有していることが好ましい。

【0135】ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素 (シリカ) の他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用することができる。

【0136】上記シリカ微粉体は、BET法で測定した空素吸着による比表面積が70~300 m<sup>2</sup>/gの範囲内のものが特に良好な結果を与える。シリカ微粉体の使用量は、磁性トナー粒子100重量部に対して好ましくはシリカ微粉体0.2~1.6重量部、更に好ましくは0.4~1.4重量部使用するのが良い。

【0137】本発明の磁性現像剤を正荷電性磁性現像剤として用いる場合には、トナーの摩耗防止及びスリーブ表面の汚損防止のために添加するシリカ微粉体として

も、負荷電性であるよりは、正荷電性シリカ微粉体を用いた方が帯電安定性を損なうこともなく、好ましい。

【0138】正荷電性シリカ微粉体を得る方法としては、上述した未処理のシリカ微粉体を、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有するシリコンオイルで処理する方法、窒素含有のシランカップリング剤で処理する方法、またはこの両方で処理する方法がある。

【0139】本発明の磁性現像剤を負荷電性磁性現像剤として用いる場合には、シリカ微粉体のトリボ電荷量は-100 μc/g~-300 μc/gを有するものが好ましく使用される。トリボ電荷量が-100 μc/gに満たないものは、現像剤自体のトリボ電荷量を低下させる傾向にあり、湿度特性が低下しやすい。トリボ電荷量が-300 μc/gを超えるものを用いると現像剤担持体メモリーを促進させ、かつシリカ劣化の影響を受けやすくなり、耐久特性が低下しやすい。さらに、シリカ微粉体のBET比表面積が300 m<sup>2</sup>/gより細かいものは現像剤への添加効果が少なく、70 m<sup>2</sup>/gより小さいものは遊離物としての存在確率が大きく、シリカの偏析や凝集物による黒ガチの発生原因となりやすい。

【0140】本発明において、シリカ微粉体のトリボ値は次の方法で測定される。温度23.5℃、湿度60% RHの環境下に1晩放置したシリカ微粉体0.2gと200~300メッシュに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉 (例えば、日本鉄粉社製EFV200/300) 9.8gとを前記環境下で精秤し、およそ50 c. c. の容積を持つポリエチレン製ふた付広口びん中で十分に (手にもって上下におよそ50回約20秒間振とうする) 混合する。

【0141】次に図1に示す様に底に400メッシュのスクリーン33のある金属性の測定容器32に混合物約0.5gを入れ金属製のフタ34をする。このときの測定容器32全体の重量を秤りW<sub>1</sub> (g) とする。次に、吸引機31 (測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口37から吸引し風量調節弁36を調整して真空計35の圧力を250 mmHgとする。この状態で充分吸引を行いシリカを吸引除去する。このときの電位計39の電位をV<sub>2</sub> (ボルト) とする。ここで38はコンデンサーであり容量をC<sub>2</sub> (μF) とする。また、吸引後の測定容器全体の重量は秤りW<sub>2</sub> (g) とする。このシリカのトリボ電荷量 (μc/g) は下式の如く計算される。

【0142】

【外10】

$$\text{トリボ電荷量} = \frac{C_2 V_2}{W_1 - W_2}$$

【0143】本発明に係る磁性現像剤には、必要に応じて添加剤を添加混合することができる。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通

常、結着樹脂100重量部に対して着色剤を0.5~20重量部使用することができる。本発明の磁性現像剤中に添加することのできる他の外部添加剤としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤；例えば酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤；例えば、酸化アルミニウムの如き流動性付与及びケーキング防止剤；及び例えばカーボンブラック、酸化スズの如き導電性付与剤がある。

【0144】本発明に係る静電荷像を現像するための磁性現像剤を作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤をボールミルの如き混合機により充分混合してから例えば加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熟練機を用いて溶解、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び緻密な分級を行って本発明に係るところの絶縁性磁性トナー粒子を得ることが出来る。

【0145】さらに、図2を参照しながら、本発明の電子写真装置及び装置ユニットを説明する。

【0146】一次帯電器（帯電手段）702で感光ドラム（静電荷像担持体）701表面を負極性に帯電し、光像露光（潜像形成手段：スリット露光・レーザービーム走査露光）705によりイメージスキニングによりデジタル潜像を形成し、磁性ブレード711及び磁石714を内包している現像スリーブ704を具備する現像器（現像手段）709に保有される一成分系絶縁性の磁性現像剤710で該潜像を反転現像する。現像部において感光ドラム701の導電性基体と現像スリーブ704との間で、バイアス印加手段712により交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスが印加されている。転写紙（転写材）Pが搬送されて、転写部にくると転写紙Pの背面（感光ドラム側と反対面）から二次帯電器（転写手段）703で帯電をすることにより、感光ドラム表面上の現像画像が転写紙P上へ静電転写される。感光ドラム701から分離された転写紙Pは、加熱加圧ローラ定着器707により転写紙P上のトナーが像を定着するために定着処理される。

【0147】転写工程後の感光ドラムに残留する一成分系現像剤は、クリーニングブレードを有するクリーニング器（クリーニング手段）708で除去される。クリーニング後の感光ドラム701は、イレース露光706により除電され、再度、一次帯電器702による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0148】静電荷像担持体701は感光層及び導電性基体を有し、矢印方向に動く。非磁性円筒状の現像スリーブ704は、現像部において静電荷像担持体701の表面と同方向に進むように回転する。現像スリーブ704の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石（マグネットロール）が回転しないように配されている。現像器709内の一成分系絶縁性の磁性現像剤710は現像

スリーブ704の表面上に塗布され、かつ該現像スリーブ704の表面と磁性現像剤との摩擦によって、磁性現像剤は例えばマイナスのトリボ電荷が与えられる。さらに鉄製の磁性ドクターブレード711を現像スリーブ704の表面に近接して（間隔50 $\mu$ m~500 $\mu$ m）、多極永久磁石の一つの磁極位置に対向して配置することにより、現像剤層の厚さを薄く（30 $\mu$ m~300 $\mu$ m）且つ均一に規制して、現像部における静電荷像担持体701と現像スリーブ704の間隙よりも薄い現像剤層を静電荷像担持体1に非接触となるように形成する。この現像スリーブ704の回転速度を調整することにより、スリーブ表面速度が静電荷像担持体701の表面の速度と実質的に当速、もしくはそれに近い速度となるようにする。磁性ドクターブレード711として鉄のかわりに永久磁石を用いて対向磁極を形成してもよい。現像部において現像スリーブ704と静電荷像担持体701の表面との間で交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス印加手段712により印加しても良い。この交流バイアスはfが200~4,000ヘルツ、Vppが500~3,000Vであることが好ましい。

【0149】現像部分における磁性現像剤の移転に際し、静電荷像担持体701の表面の静電的な力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によって磁性現像剤は静電荷像担持体701側に転移する。

【0150】磁性ドクターブレード711のかわりに、シリコンゴムの如き弾性材料で形成された弾性ブレードを用いて該弾性ブレードの押圧によって現像剤層の厚を規制し、現像スリーブ上に磁性現像剤を塗布しても良い。

【0151】電子写真装置として、上述の静電荷像担持体、現像手段及びクリーニング手段の如き構成要素のうち、複数のものを一体に結合して単一ユニットとして構成し、この単一ユニットを装置本体に対して着脱自在の装置ユニットとしても良い。例えば、現像手段及び静電荷像担持体を一体に支持して単一ユニットを形成し、装置本体のレールなどの案内手段を用いてこの単一ユニットを着脱自在に構成することができる。このとき、上記の装置ユニットのほうに帯電手段及び／又はクリーニング手段を伴って構成しても良い。

【0152】潜像形成手段Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、原稿を読取り信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、又は液晶シャッターアレイの駆動により行われる。

【0153】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

【0154】実施例での部数及び％は、特に記載のない限り重量部及び重量％である。

【0155】（磁性体1~3の製造例）硫酸第一鉄を原

料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行った。この磁性体の合成反応中に、ケイ酸ナトリウム及び水素化アルミニウムを添加することにより、表1に示す如く、 $\text{SiO}_2$ 換算によるケイ素元素の量及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算によるアルミニウム元素の量を含有する磁性体1～3を調製した。

【0156】磁性体中のケイ素元素及びアルミニウム元素の含有率は、プラズマ分光法及び蛍光X線分析法により測定した。

【0157】(磁性体4～6の製造例) 上記の磁性体1～3を原料として、750℃で2時間空気を通気することにより該原料を酸化させて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とし、次に温度を350℃にした後で水素ガスと空素ガスとを混合し\*

\*た気体を3時間通気することにより表1に示す特性値を有する磁性体4～6を調製した。

【0158】(磁性体7～9の製造例) 磁性体4～6をフレッドミルを用いて磁性体の凝集を解砕するための解砕処理を行い、表1に示す特性値を有する磁性体7～9を調製した。

【0159】(磁性体10の製造例) 硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行い表1に示す特性値を有する磁性体10を調製した。

【0160】

【表1】

表 1

特性 磁性体	$\text{SiO}_2$ (重量%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量%)	残存磁化 $\sigma_r$ (emu/g)	保磁力Hc (エルステッド)	透磁率 $\mu$	固め見掛け 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	アモニ油吸 油量 (ml/100g)	磁性体の変化係数 $\sigma/x \times 100$ (%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	長軸/短軸
磁性体1	0.72	0.29	13.5	144	3.6	0.4	42	29.5	8.4	0.19	1.1
磁性体2	0.55	0.33	13.1	150	3.7	0.6	37	28.8	7.0	0.25	1.3
磁性体3	0.26	0.14	13.4	156	3.5	0.6	36	27.6	8.7	0.27	1.0
磁性体4	0.71	0.28	23.7	273	3.0	0.8	28	26.4	6.7	0.18	1.1
磁性体5	0.56	0.33	15.3	163	3.8	1.1	28	36.2	7.5	0.23	1.3
磁性体6	0.24	0.15	17.9	203	3.5	0.8	28	33.1	7.9	0.26	1.0
磁性体7	0.71	0.28	24	200	3.0	1.8	16	29.7	8.6	0.17	1.1
磁性体8	0.55	0.32	15	160	3.8	1.5	22	40.1	7.3	0.21	1.3
磁性体9	0.26	0.14	17	200	3.5	1.8	19	36.5	8.0	0.24	1.0
磁性体10	0	0	7.2	87	4.6	0.5	40	55.1	7.2	0.22	1.1

【0161】(実施例1)

・磁性体8 60重量部

・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体(重量平均分子量:315,000、スチレン/アクリル酸ブチル共重合比:82/18) 100重量部

・モノアゾ染料のクロム錯体(負帯電性制御剤) 0.5重量部

【0162】上記混合物を、130℃に加熱した2軸エクストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。得られた分級粉をコアング効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径11.9 $\mu\text{m}$ の黒色微粉体(磁性トナー粒子)を

得た。得られた黒色微粉体は、鉄粉キャリアと混合した後にトリボ電荷を測定したところ、 $-7.3\mu\text{C/g}$ の値を有していた。

【0163】上記磁性トナー粒子100重量部に対して0.5重量部の負帯電性シリカ微粉末を添加し、良く混合することにより本発明の磁性現像剤(1)を得た。

【0164】該磁性現像剤(1)をキャノン製レーザービームプリンタLBP-8を用いて画出しを行ったところ画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像を得た。JIS C 6251-1980の記載にしたがって、MICR文字の印字を1000枚行った。この1000枚の印字物を市販のMICRリーダー・ソーター(MCR社製6780型機)を用いて印字されたMICR文字に磁性を付与すると共に該文字の磁性を読み取り、磁気読取りの正誤率(認識率)を調べたところ、

88.8%の認識率を示すという良好な結果が得られた。

【0165】（実施例2）磁性体8に代えて解砕処理を行っていない磁性体5を用いることを除いては、実施例1と同様にして磁性現像剤（2）を調製した。実施例1と同様にして画出しを行ったところ画像濃度は1.30と高くカブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらにMICR文字の印字を行い磁性読取りの正誤率（認識率）を調べたところ84.3%と良好な結果が得られた。

【0166】（実施例3）磁性体8に代えて解砕処理を行った磁性体9を用いることを除いては、実施例1と同様にして磁性現像剤（3）を調製した。実施例1と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらにMICR文字の印字を行い磁性読取りの正誤率（認識率）を調べたところ93.1%と良好な結果が得られた。

【0167】（実施例4）磁性体8に代えて解砕処理を行っていない磁性体6を用いることを除いては、実施例1と同様にして磁性現像剤（4）を調製した。実施例1と同様にして画出しを行ったところ画像濃度は1.30と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらにMICR文字の印字を行い磁性読取りの正誤率（認識率）を調べたところ85.9%と良好な結果が得られた。

【0168】（実施例5）磁性体8に代えて解砕処理を\*

表 2

	MICR認識率 (%)	画像濃度	■ 細線再現性	磁性体の解砕処理
実施例1	88.8	1.35	B	有
実施例2	84.3	1.3	B	無
実施例3	93.1	1.35	A	有
実施例4	85.9	1.3	B	無
実施例5	95.4	1.35	A	有
実施例6	90.8	1.3	A	無
比較例1	40.6	1.1	C	無

※JIS-C6251-1980にしたがってMICR文字を印字し、図3に示す如くオンアス（ON US）シンボルの磁気信号強度を測定し、図4に示すような信号波形を得た。得られた波形によって細線再現性を判定した。

A：信号波形が適正であり、目視によるオンアスシンボルは良好に印字されていた。

B：信号波形がほぼ適正であり、目視によるオンアスシンボルはほぼ良好に印字されていた。

C：信号波形が乱れ、目視によるオンアスシンボルはつぶれて印字されていた。

【0173】（磁性体11～13の製造例）硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行った。この磁性体の合成反応

\*行った磁性体7を用いることを除いては、実施例1と同様にして磁性現像剤（5）を調製した。実施例1と同様にして画出しを行ったところ画像濃度は、1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらにMICR文字の印字を行い磁性読取りの正誤率（認識率）を調べたところ95.4%と良好な結果が得られた。

【0169】（実施例6）磁性体8に代えて解砕処理を行っていない磁性体4を用いることを除いては、実施例1と同様にして磁性現像剤（6）を調製した。実施例1と同様にして画出しを行ったところ画像濃度は1.30と高くカブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらにMICR文字の印字を行い磁性読取りの正誤率（認識率）を調べたところ90.8%と良好な結果が得られた。

【0170】（比較例1）磁性体8に代えて解砕処理を行っていない磁性体10を用いることを除いては、実施例1と同様にして比較用磁性現像剤（1）を調製した。実施例1と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.1と低く明らかに劣るものであり、さらにMICR文字の印字を行い磁性読取りの正誤率（認識率）を調べたところ40.6%と明らかに劣るものであった。

【0171】実施例1～6及び比較例1の結果を表2に示す。

【0172】

【表2】

中にケイ酸ナトリウム及び水酸化アルミニウムを添加することにより、ケイ素、元素及びアルミニウム元素を含有する磁性体を得た。得られた磁性体を原料として750℃で2時間空気を通気することにより、該原料を酸化させて $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、次に温度を350℃にした後で水素ガスと窒素ガスとを混合した気体を3時間通気することにより表3に示す特性値を有する磁性体11～13を調製した。

【0174】（磁性体14の製造例）硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行った。この磁性体の合成反応中に、ケイ酸ナトリウムを添加することにより、ケイ素元素を含有する表3に示す特性値を有する磁性体14を調製した。

25

【0175】（磁性体15の製造例）硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行った。この磁性体の合成反応中に、水酸化アルミニウムを添加することによりアルミニウム元素を含有する表3に示す特性値を有する磁性体15を調製した。

\*  
表 3

特性 磁性体	SiO <sub>2</sub> (重量%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	残留磁化 σ <sub>r</sub> (emu/g)	保磁力H <sub>c</sub> (エルステッド)	透磁率 μ	固め見掛け 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	アモニ油吸 油量 (ml/100g)	磁性体の変化係数 σ/x × 100 (%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒径 (μm)	長軸/短軸
磁性体 11	0.23	0.64	23.0	275	3.0	1.0	33	64	8.0	0.19	1.1
磁性体 12	0.77	0.31	15.5	174	3.8	0.9	35	59	6.8	0.28	1.2
磁性体 13	0.54	0.32	18.3	204	3.5	0.9	34	61	7.1	0.26	1.1
磁性体 14	0.31	0	5.2	56	5.4	0.6	37	24	8.3	0.19	1.1
磁性体 15	0	0.12	7.6	75	5.0	0.4	43	42	7.0	0.24	1.1
磁性体 16	0	0	8.9	92	4.7	0.7	36	45	7.5	0.21	1.2

【0178】（実施例7）

・磁性体11 60重量部・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体（重量平均分子量：315，000，スチレン/アクリル酸ブチル共重合重量比：82/18） 100重量部  
・モノアゾ染料のクロム錯体（負帯電性制御剤）0.5重量部

【0179】上記混合物を、温度130℃に加熱した2軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉細し、得られた微粉砕物を固定型風力分級機で分級して分級粉を生成した。得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径11.2μmの黒色微粉体（磁性トナー粒子）を得た。得られた黒色微粉体は、鉄粉キャリアと混合した後トリボ電荷を測定した処、-9.2μc/gの値を有していた。

【0180】上記磁性トナー粒子100重量部に対して0.5重量部の負帯電性シリカ微粉末を添加し、良く混合することにより本発明に係る磁性現像剤（7）を得た。

【0181】該磁性現像剤（7）をキヤノン製レーザービームプリンターLBP-8を用いて画出しを行ったところ画像濃度は、1.3と高く、カブリの少ない鮮明な画像を得た。JISC6251-1980の記載に従って、MICR文字の印字を1,000枚行なった。この1,000枚の印字物を市販のMICRリーダー・ソーター（NCR社製6780型機）を用いて印字されたR

\*【0176】（磁性体16の製造例）硫化第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行い表3に示す特性値を有する磁性体16を調製した。

【0177】  
【表3】

ICR文字に磁性を付与すると共に、該文字の磁性を読み取り、磁気読取りの正誤率（認識率）を調べたところ、94.0%の認識率を示すという良好な結果が得られた。

【0182】（実施例8）磁性体11に代えて磁性体12を用いることを除いては実施例7と同様にして磁性現像剤（8）を調製した。実施例7と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.3と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読取りの正誤率（認識率）を調べたところ87.5%と良好な結果が得られた。

【0183】（実施例9）磁性体11に代えて磁性体13を用いることを除いては、実施例7と同様にして磁性現像剤（9）を調製した。実施例7と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.3と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率（認識率）を調べたところ92.9%と良好な結果が得られた。

【0184】（比較例2）磁性体11に代えて磁性体14を用いることを除いては実施例7と同様にして比較用磁性現像剤（2）を調製した。実施例7と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.1と低く明らかに劣るものであり、さらに、MICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率（認識率）を調べたところ34.3%と明らかに劣るものであった。

【0185】（比較例3）磁性体11に代えて磁性体15を用いることを除いては実施例7と同様にして比較用磁性現像剤（3）を調製した。実施例7と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.2とアルミニウム



元素を含まないものに比べて若干高くなるが、まだ低く実用上満足できる程度ではなく、さらにMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率（認識率）を調べたところ40.1%と明らかに劣るものであった。

【0186】（比較例4）磁性体11に代えて磁性体16を用いることを除いては実施例7と同様にして比較用磁性現像剤（4）を調製した。実施例7と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.1と低く明らかに\*

\*劣るものであり、さらに、MICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率（認識率）を調べたところ43.6%と明らかに劣るものであった。

【0187】実施例7～9及び比較例2～4の結果を表4に示す。

【0188】

【表4】

表 4

	MICR 認識率 (%)	画像濃度	■ 細線再現性	磁性体の解砕処理
実施例7	94.0	1.3	A	無
実施例8	87.5	1.3	B	無
実施例9	92.9	1.3	A	無
比較例2	34.3	1.1	C	無
比較例3	40.1	1.2	C	無
比較例4	43.6	1.1	C	無

【0189】（磁性体17～19の製造例）硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により、磁性体の合成反応を行った。この磁性体の合成反応中にケイ酸ナトリウム及び水酸化アルミニウムを添加することによりケイ素元素及びアルミニウム元素を含有する磁性体を得た。得られた磁性体を原料として750℃で2時間空気を通気することにより該原料を酸化させて $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、次に温度を350℃にした後で水素ガスと窒素ガスとを混合した気体を3時間通気することにより磁性体を調製した。該磁性体をフレッドミルを※

20※用いて磁性体の凝集を解砕するための解砕処理を行い表5に示す磁性体17～19を調製した。

【0190】（磁性体20の製造例）硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行った。この合成反応中にケイ酸ナトリウムを添加することによりケイ素元素を有する表5に示す磁性体20を調製した。

【0191】

【表5】

表 5

特性 磁性体	SiO <sub>2</sub> (重量%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	鉄留磁化 σ <sub>r</sub> (emu/g)	保磁力H <sub>c</sub> (エルステッド)	透磁率 μ	固め見掛け 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	アマニ油吸 油量 (ml/100g)	磁性体の変化係数 σ/x × 100 (%)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒径 (μm)	長軸/短軸
磁性体 17	0.25	0.72	23.4	268	3.0	1.8	16	24.2	8.4	0.19	1.1
磁性体 18	0.58	0.35	17.9	206	3.5	1.6	19	31.1	7.9	0.20	1.1
磁性体 19	0.77	0.30	15.7	169	3.8	1.5	22	27.8	7.7	0.23	1.2
磁性体 20	0.53	0	10.2	90	4.3	0.38	40	29.3	6	0.3	1.1

【0192】（実施例10）

- ・磁性体17 60重量部
- ・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体（重量平均分子量：315,000、スチレン/アクリル酸ブチル共重合重量比：82/18） 100重量部
- ・モノアゾ染料のクロム錯体（負帯電性制御剤） 0.5重量部

【0193】上記混合物を、130℃に加熱した2軸エクストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、

得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径12.6μmの黒色微粉体（磁性トナー粒子）を得た。得られた黒色微粉体は、鉄粉キャリアと混合した後にトリボ電荷を測定した処、-8.3μc/gの値を有していた。

【0194】上記磁性トナー粒子100重量部に対して 50 0.5重量部の負帯電性シリカ微粉末を添加し、良く混

合することにより本発明に係る磁性現像剤(10)を得た。

【0195】該磁性現像剤(10)をキヤノン製レーザービームプリンターLBP-8を用いて画出しを行ったところ画像濃度は、1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像を得た。また、JIS C6251-1980の記載に従って、MICR文字の印字を1,000枚行った。この1,000枚の印字物を市販のMICRリーダー・ソーター(NCR社製6780型機)を用いて印字されたMICR文字に磁性を付与すると共に、該文字の磁性を読み取り、磁気読みとりの正誤率(認識率)を調べた処、94.8%と良好な結果が得られた。

【0196】(実施例11)磁性体17に代えて磁性体18を用いることを除いては実施例10と同様にして磁性現像剤(11)を調製した。実施例10と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率(認識率)を調べたところ92.7%と良好な結果が得られた。

\* 20

表 6

	MICR 認識率 (%)	画像濃度	■ 細線再現性	磁性体の解砕処理
実施例 10	94.8	1.35	A	有
実施例 11	92.7	1.35	A	有
実施例 12	89.4	1.35	B	有
比較例 5	44.7	1.1	C	無

【0201】(磁性体21~23の製造例)硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により、磁性体の合成反応を行った。この磁性体の合成反応中にケイ酸ナトリウム及び水酸化アルミニウムを添加することによりケイ素元素及びアルミニウム元素を含有する磁性体を得た。得られた磁性体を原料として750℃で2時間空気を通気することにより該原料を酸化させて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とし、次に温度を350℃にした後で水素ガスと窒素ガスとを混合した気体を3時間通気することにより磁性体を調製した。該磁性体をフレッドミルを用いて磁性体の凝集を解砕するための解砕処理を行い表

30

7に示す磁性体21~23を調製した。

【0202】(磁性体24の製造例)硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行った。この合成反応中にケイ酸ナトリウムを添加することによりケイ素元素を有する磁性体を得た。該磁性体をフレッドミルを用いて磁性体を解砕するための解砕処理を行い表7に示す磁性体24を調製した。

【0203】

【表7】

40

\*【0197】(実施例12)磁性体17に代えて磁性体19を用いることを除いては実施例10と同様にして磁性現像剤(12)を調製した。実施例10と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率(認識率)を調べたところ89.4%と良好な結果が得られた。

【0198】(比較例5)磁性体17に代えて磁性体20を用いることを除いては実施例10と同様にして比較用現像剤(5)を調製した。実施例10と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.1と低く明らかに劣るものであり、さらに、MICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率(認識率)を調べたところ44.7%と明らかに劣るものであった。

【0199】実施例10~12及び比較例5の結果を表6に示す。

【0200】

【表6】

表 7

特性 磁性体	SiO <sub>2</sub> (重量%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	残存磁化 $\sigma_r$ (emu/g)	保磁力Hc (エルステッド)	透磁率 $\mu$	閉め見掛け 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	アマト油吸 油量 (ml/100g)	磁性体の変化係数 $\sigma/x \times 100$ (%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒径 ( $\mu$ m)	長軸/短軸
磁性体 21	0.15	0.39	15.9	177	3.7	1.4	28	39.8	7.5	0.26	1.2
磁性体 22	0.53	0.39	16.9	192	3.5	1.3	21	32.1	7.9	0.24	1.2
磁性体 23	0.74	0.30	22.6	256	3.4	1.5	23	28.4	8.4	0.18	1.1
磁性体 24	0.53	0	7.2	84	5.0	1.3	28	59	7.1	0.26	1.2

【0204】（実施例13）

- ・磁性体21 60重量部
- ・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体（重量平均分子量：315,000、スチレン/アクリル酸ブチル共重合重量比：82/18） 100重量部
- ・モノアゾ染料のクロム錯体（負帯電性制御剤） 0.5重量部

【0205】上記混合物を、130℃に加熱された2軸エクストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマ 20  
ーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径12.3 $\mu$ mの黒色微分体（磁性トナー粒子）を得た。得られた黒色微粉体は鉄粉キャリアと混合した後にトリボ電荷を測定した処、-12 $\mu$ c/gの値を有していた。

【0206】上記磁性トナー100重量部に対して0. 30  
5重量部の負帯電性シリカ微粉末を添加し、良く混合することにより本発明に係る磁性現像剤（13）を得た。

【0207】該磁性現像剤（13）をキヤノン製レーザービームプリンターLBP-8を用いて画出しを行ったところ画像濃度は、1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像を得た。JIS C 6251-1980の記載に従って、MICR文字の印字を1,000枚行った。この1,000枚の印字物を市販のMICRリーダー・ソーター（NCR社製6780型機）を用いて印字されたMICR文字に磁性を付与すると共に、該文字の 40  
磁性を読み取り、磁気読みとりの正誤率（認識率）を調

べた処、89.5%の認識率を示すという良好な結果が得られた。

【0208】（実施例14）磁性体21に代えて磁性体22を用いることを除いては、実施例13と同様にして磁性現像剤（14）を調製した。実施例13と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率（認識率）を調べたところ91.4%と良好な結果が得られた。

【0209】（実施例15）磁性体21に代えて磁性体23を用いることを除いては、実施例13と同様にして磁性現像剤（15）を調製した。実施例13と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率（認識率）を調べたところ93.8%と良好な結果が得られた。

【0210】（比較例16）磁性体21に代えて磁性体24を用いることを除いては、実施例13と同様にして比較用磁性現像剤（6）を調製した。実施例13と同様に画出しを行ったところ、画像濃度は1.2と低く明らかに劣るものであり、さらに、MICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率（認識率）を調べたところ52.0%と明らかに劣るものであった。

【0211】実施例13～15及び比較例6の結果を表8に示す。

【0212】

【表8】

表 8

	MICR認識率 (%)	画像濃度	細線再現性	磁性体の解砕処理
実施例13	89.5	1.35	B	有
実施例14	91.4	1.35	A	有
実施例15	93.8	1.35	A	有
比較例6	52.0	1.2	C	有

【0213】(磁性体25~27の製造例)硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により、磁性体の合成反応を行った。この磁性体の合成反応中にケイ酸ナトリウム及び水酸化アルミニウムを添加することによりケイ素元素及びアルミニウム元素を含有する磁性体を得た。得られた磁性体を原料として750℃で2時間空気を通気することにより該原料を酸化させて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とし、次に温度を350℃にした後で水素ガスと窒素ガスとを混合した気体を3時間通気することにより磁性体を調製した。該磁性体をフレッドミルを\*10

表 9

特性 磁性体	SiO <sub>2</sub> (重量%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	残留磁化 $\sigma_r$ (emu/g)	保磁力Hc (エルステッド)	透磁率 $\mu$	固め見掛け 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	アマト油吸 油量 (ml/100g)	磁性体の変化係数 $\sigma/x \times 100$ (%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	長軸/短軸
磁性体 25	0.30	0.76	19.8	231	3.0	1.4	22	21.3	8.2	0.21	1.0
磁性体 26	0.78	0.28	15.1	173	3.3	1.3	28	28.3	7.3	0.26	1.1
磁性体 27	0.56	0.34	16.2	184	3.5	1.3	26	26.5	7.8	0.23	1.3
磁性体 28	0	0	34.1	362	1.8	0.8	62	78	17	0.2	9.0

【0216】(実施例16)

- ・磁性体25 60重量部
- ・スチレン-アクリル酸ブチル共重合重量体(重量平均分子量:315,000、スチレン/アクリル酸ブチル共重合比:82/18) 100重量部
- ・モノアゾ染料のクロム錯体(負帯電性制御剤9 0.5重量部)

【0217】上記混合物を130℃に加熱した2軸エクストルーダで熔融混練し、冷却した混練物をハンマミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径12.0 $\mu\text{m}$ の黒色微粉体(磁性トナー粒子)を得た。得られた黒色微粉体は、鉄粉キャリアと混合した後にトリボ電荷を測定したところ、 $-9.8\mu\text{c/g}$ の値を有していた。

【0218】上記磁性トナー粒子100重量部に対して0.5重量部の負帯電性シリカ微粉末を添加し、良く混合することにより本発明に係る磁性現像剤(16)を得た。

【0219】該磁性現像剤(16)をキヤノン製レーザービームプリンターLBP-8を用いて画出しを行ったところ画像濃度は、1.35~1.4と高く、カブリの少ない鮮明な画像を得た。また、JIS C 6251-1980の記載に従って、MICR文字の印字を1,000枚行った。この1,000枚の印字物を市販のMICRリーダー・ソーター(NCR社製6780型機)

\*用いて磁性体の凝集を解砕するための解砕処理を行い表9に示す磁性体25~27を調製した。

【0214】(磁性体28の製造例)硫酸第一鉄を原料として、水溶液中で酸化反応を行う湿式合成法により磁性体の合成反応を行い磁性体を得た。該磁性体をフレッドミルを用いて磁性体を解砕するための解砕処理を行い表9に示す磁性体28を調製した。

【0215】

【表9】

を用いて印字されたMICR文字に磁性を付与すると共に、該文字の磁性を読み取り、磁気読みとりの正誤率(認識率)を調べたところ、94.1%と良好な結果が得られた。

【0220】(実施例17)磁性体25に代えて磁性体26を用いることを除いては実施例16と同様にして磁性現像剤(17)を調製した。実施例16と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率(認識率)を調べたところ89.2%と良好な結果が得られた。

【0221】(実施例18)磁性体25に代えて磁性体27を用いることを除いては実施例16と同様にして磁性現像剤(18)を調製した。実施例16と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は1.35と高く、カブリの少ない鮮明な画像が得られ、さらに同様にMICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率(認識率)を調べたところ92.7%と良好な結果が得られた。

【0222】(比較例7)磁性体25に代えて磁性体28を用いることを除いては実施例16と同様にして比較用磁性現像剤(7)を調製した。実施例16と同様にして画出しを行ったところ、画像濃度は、0.4と低く明らかに劣るものであり、さらに、MICR文字の印字を行い磁性読みとりの正誤率(認識率)を調べたところ38.4%と明らかに劣るものであった。

【0223】尚、本比較例7における磁性トナー粒子の鉄粉と混合した後のトリボ電荷は $-2.4\mu\text{c/g}$ であ

った。

【0224】実施例16～18及び比較例7の結果を表10に示す。

\*【0225】

【表10】

\*  
表 10

	MICR認識率 (%)	画像濃度	■ 細線再現性	磁性体の解砕処理
実施例16	94.1	1.35～1.4	A	有
実施例17	89.2	1.35	B	有
実施例18	92.7	1.35	A	有
比較例7	38.4	0.4	C	有

【0226】

【発明の効果】本発明の磁性現像剤は、ケイ素元素及びアルミニウム元素を含有している磁性体を有しているもので以下の効果を有する。

【0227】磁性現像剤は、摩擦帯電量が大きくかつ帯電量分布がシャープであるので、画像形成装置に該磁性現像剤を用いた場合には、細線再現性、階調性及び解像性に優れた画像が得られる。

【0228】さらに、デジタルな画像信号により潜像を形成し、該潜像を反転現像方式で現像する画像形成装置に該磁性現像剤を用いた場合においても細線再現性、階調性及び解像性に優れた画像が得られる。MICR文字と印字を行った場合においても、その規格に従って忠実に再現することができ優れた認識率を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】摩擦帯電量測定における磁性現像剤及びシリカ微粉体のトリボ電荷量を測定するための装置の説明図である。

【図2】本発明の電子写真装置を示す概略構成図であ

る。

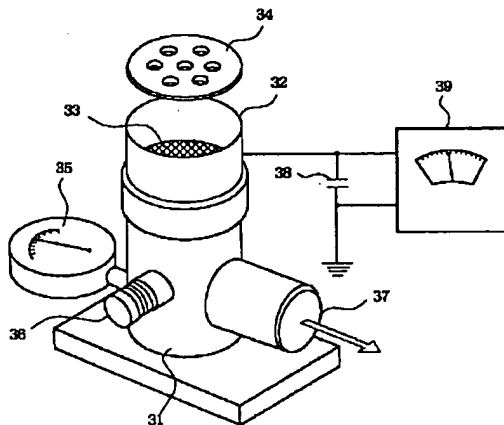
【図3】細線再現性を評価するためMICR文字として印字した「オンアス」シンボルを示す図である。

【図4】図3の「オンアス」シンボルの信号波形を示す図である。

【符号の説明】

- 701 静電荷像担持体
- 702 帯電手段
- 703 転写手段
- 704 現像スリーブ
- 705 潜像形成手段
- 706 イレース露光
- 707 ローラ定着器
- 708 クリーニング手段
- 709 現像手段
- 710 磁性現像剤
- 711 磁性ブレード
- 30 712 バイアス印加手段

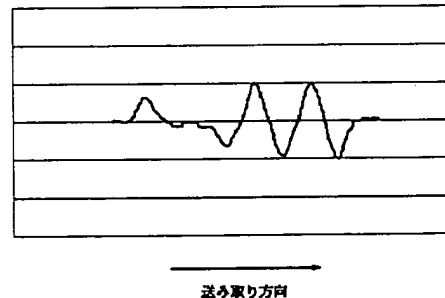
【図1】



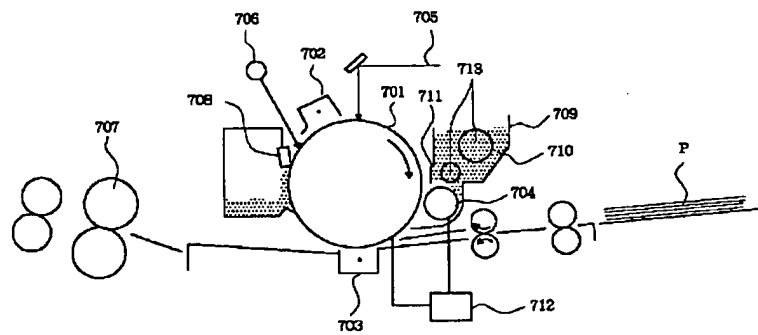
【図3】



【図4】



【図2】




---

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平2-265043  
 (32) 優先日 平2(1990)10月4日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平2-265037  
 (32) 優先日 平2(1990)10月4日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)